



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 081 204 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(51) Int. Cl.⁷: **C09J 121/00, C09J 7/02,
C08F 8/34, C08J 3/24**

(21) Anmeldenummer: 00116574.5

(22) Anmeldetag: 01.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.08.1999 DE 19939071

(71) Anmelder: **Beiersdorf AG**
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Burmeister, Axel**
22307 Hamburg (DE)
• **Stähr, Jochen**
30179 Hannover (DE)
• **Hansen, Sven**
20255 Hamburg (DE)
• **Leydecker, Helko**
24730 Neustadt/Holstein (DE)
• **Kreft, Christian**
21077 Hamburg (DE)

(54) **Verwendung von Schwefel und Schwefelspendern zur Vernetzung von hochviskosen selbstklebenden Schmelzhaftklebermassen basierend auf nicht thermoplastischen Elastomeren**

(57) Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.

EP 1 081 204 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Schwefel zur chemisch/thermischen Vernetzung von druckempfindlichen Schmelzhaftklebern (pressure sensitive adhesives, PSA) auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk, unter Verwendung von klebrigmachenden Harzen, gegebenenfalls Füllstoffen und Weichmachern und auf die Beschichtung dieser Schmelzhaftkleber zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten.

[0002] Die in den letzten Jahren entwickelten Schmelzhaftkleber auf der Polymerbasis nichtthermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk oder anderer hochmolekularer Kautschuke, weisen ohne Vernetzungsschritt nach der Beschichtung eine für die meisten Anwendungen ungenügende Kohäsion auf. Diese äußert sich in mangelnder Scherfestigkeit der so gefertigten selbstklebenden Bänder und kann sogar zur Ausbildung von störenden Kleberrückständen führen, welche eine gewünschte rückstandsfreie Wiederablösbarkeit nach dem Gebrauch unmöglich machen.

[0003] Dieser Mangel verhinderte über lange Jahre hinweg den Einsatz von Schmelzhaftklebern auf der Basis von Naturkautschuk in den traditionell stark von Naturkautschuk dominierten Einsatzgebieten von Selbstklebebändern, wie den Masking Tapes oder den Verpackungsklebebändern.

[0004] Die bisher für Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer eingesetzten Vernetzungsverfahren mittels ionisierender Strahlung (Elektronenstrahlen = ESH oder Ultraviolettes Licht = UV) erfordern das Vorhandensein von entsprechenden kostenintensiven Anlagen wie Strahlenquellen und aufwendigen Schutzeinrichtungen, zumal bei größeren Schichtdicken.

[0005] Darüber hinaus ist die UV-Vernetzung bei vielen üblichen Bestandteilen wie Füllstoffen, nicht transparenten Harzen und Pigmenten sowie im Falle dicker Kleberschichten nur äußerst begrenzt einsetzbar.

[0006] Der Einsatz von ausschließlich nicht-thermoplastischen Kautschuken als Elastomerkomponente in der Haftkleberrezeptierung mit dem bestehenden Kostenvorteil, den zum Beispiel Naturkautschuke gegenüber den handelsüblichen Blockcopolymeren aufweisen, und den herausragenden Eigenschaften, insbesondere der Scherfestigkeit des Naturkautschuks und entsprechender Synthesekautschuke, sowie Verfahren der Herstellung, der Beschichtung und der Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer werden auch in den Patenten WO 94 11 175 A1, WO 95 25 774 A1, WO 97 07 963 A1 und entsprechend US 5,539,033, US 5,550,175 sowie EP 0 751 980 B1 und EP 0 668 819 B 1 ausführlich dargestellt.

[0007] Hierbei werden die in der Haftklebertechnik gebräuchlichen Zusätze wie Tackifizier-Harze, Weichmacher und Füllstoffe beschrieben.

Das jeweils offenbarte Herstellungsverfahren basiert auf einem Doppelschneckenextruder, der bei der gewählten Prozeßführung über Mastikation des Kautschuks und anschließender stufenweise Zugabe der einzelnen Zusätze mit einer entsprechenden Temperaturführung die Compoundierung zu einer homogenen Haftkleberabmischung ermöglicht.

Ausführlich wird der dem eigentlichen Herstellprozeß vorgeschaltete Mastikationsschritt des Kautschuks beschrieben. Er ist notwendig und charakteristisch für das gewählte Verfahren, da er bei der dort gewählten Technologie unumgänglich für die nachfolgende Aufnahme der weiteren Komponenten und für die Extrudierbarkeit des fertig abgemischten Schmelzhaftklebers ist. Beschrieben wird auch die Einspeisung von Luftsauerstoff, wie sie von R. Brzoskowski, J.L. und B. Kalvani in Kunststoffe 80 (8), (1990), S. 922 ff., empfohlen wird, um die Kautschukmastikation zu beschleunigen.

[0008] Diese Verfahrensweise macht den nachfolgenden Schritt der Elektronenstrahlvernetzung (ESH) unumgänglich, ebenso wie den Einsatz von reaktiven Substanzen als ESH-Promotoren zum Erzielen einer effektiven Vernetzungsausbeute.

[0009] Beide Verfahrensschritte sind in den genannten Patenten beschrieben, die gewählten ESH-Promotoren neigen aber auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen, dies limitiert den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze.

[0010] Aufgrund der unvermeidbaren hohen Produkttemperaturen verbietet eine Compoundierung im Doppelschneckenextruder den Einsatz thermisch aktivierbarer Substanzen, die zur Vernetzung der Selbstklebemassen geeignet sind, wie zum Beispiel reaktiver (optional halogenierter) Phenolharze, Schwefel- oder Schwefelabspaltender Vernetzersysteme, weil es wegen der im Prozeß einsetzenden chemischen Vernetzungsreaktionen zu so erheblicher Viskositätssteigerung kommt, daß der resultierende Schmelzhaftkleber seine Streichfähigkeit einbüßt.

[0011] In der Patentanmeldung JP 95 278 509 wird ein Selbstklebeband offenbart, bei dessen Herstellung Naturkautschuk auf ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 100.000$ bis 500.000 mastiziert wird, um eine streichfähige homogene Mischung mit Kohlenwasserstoff-, Kolophonium-/derivat- oder Terpen-Harzen zu erhalten, die zwischen 140°C und 200°C mit einer Streichviskosität von 10 bis 50×10^3 cps gut verarbeitbar ist, anschließend jedoch eine extrem hohe ESH-Dosis (40 Mrad) erfordert, um die für den Gebrauch notwendige Scherfestigkeit zu erhalten.

Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.

[0012] Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.

[0013] Nachteil der in den zitierten Dokumenten beschriebenen Vernetzungstechnologien (im wesentlichen ESH-Bestrahlung) ist neben der notwendigen Investition auch die Schädigung bestimmter empfindlicher Träger durch Elektronenstrahlen. Dieses kommt besonders im Falle von Papierträgern, Zellwollgeweben, silikonisierten Trennpapieren, vor allem aber im Falle von weitverbreiteten Folienmaterialien wie Polypropylen durch Verschlechterung der Reißdehnungseigenschaften zum Ausdruck.

[0014] Viele handelsübliche PVC-Folien neigen außerdem unter ESH-Bestrahlung zu Verfärbungen, welche sich bei hellen oder transparenten Folienqualitäten nachteilig auswirken.

[0015] Weiterhin werden viele der bei der Klebebandherstellung üblichen Releaselacke durch Elektronenbestrahlung geschädigt und damit in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Dies kann im Extremfall zur Nichtabrollbarkeit von Klebebandrollen oder zur Nichtwiederverwendbarkeit von im Klebebandherstellungsprozeß benötigten Transfer-Trennpapieren führen.

[0016] Einige Synthesekautschuke, wie Polyisobutylen (PIB), Butylkautschuk (IIR) und halogenierter Butylkautschuk (XIIIR) schließlich sind einer Elektronenstrahlenvernetzung nicht zugänglich und bauen unter Bestrahlung ab.

[0017] Ein Weg zur Minimierung dieser Nachteile besteht in der Verwendung von bestimmten Substanzen, welche die benötigte Strahlendosis und damit die Begleitschäden mindern. Eine Reihe solcher Substanzen sind als ESH-Promotoren bekannt. Allerdings können ESH-Promotoren auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen neigen, dies begrenzt die Auswahl der für die Schmelzhaftkleberherstellung brauchbaren ESH-Promotoren und limitiert darüber hinaus den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze. Diese Restriktionen und bestimmte vorteilhafte Kombinationen von ESH-Promotoren und nichtvernetzenden phenolischen Klebharzen sind Gegenstand insbesondere der Schrift WO 97/07963.

[0018] Der Einsatz von nicht-thermoplastischen Elastomeren wird ferner beschrieben in JP 95 331 197, wobei Naturkautschuk mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) $M_w < 1$ Million g/mol mit aliphatischen, nichtreaktiven Kohlenwasserstoffharzen Verwendung findet, der mit blockierten Isocyanaten abgemischt, bei 150 °C fünf Minuten lang vorvernetzt und nach anschließendem Ausstreichen auf PET-Folie bei 180 °C mehrere Minuten (zum Beispiel 15 Minuten) lang ausgehärtet wird.

[0019] Nachteil dieses Verfahrens ist einestells das bei der Vernetzungsreaktion freiwerdende Blockierungsmittel, welches einerseits, wenn es in dem Schmelzhaftkleber verbleibt, die Klebeigenschaften des Bandes in vielerlei Hinsicht beeinträchtigen kann, und andererseits beim Ausdampfen zu Beschichtungsdefekten wie Porositäten führt und aufwendige Technik zur Absaugung und Entfernung dieser Blockierungsmittel nötig macht.

[0020] Von besonderem Nachteil ist aber die hohe Vernetzungstemperatur, welche temperaturempfindliche Träger wie viele Folien und Schäume prinzipiell ausschließt und im Falle von Papierträgern und Trennpapieren zur Versprödung führen kann.

[0021] Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zur Vernetzung der bekannten Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomere entweder schädlich hohe Strahlendosen oder aber schädlich hohe Temperaturen bei langen Vernetzungszeiten benötigt werden und beides bei einer Vielzahl der üblichen Trägermaterialien Schädigungen zur Folge hat.

[0022] Aufgabe der Erfindung ist es, hier Abhilfe zu schaffen und die ökonomischen Vorteile der lösemittelfreien Fertigung und Beschichtung von Schmelzhaftklebern auf Basis nichtthermoplastischer Elastomere mit den chemisch-thermischen Vernetzungsmöglichkeiten der konventionellen Lösemitteltechnologie für dicke, auch gefüllte und eingefärbte Schmelzhaftkleber mit hohen Schichtdicken auf strahlen- und temperaturempfindlichen Trägermaterialien zu verbinden sowie die Nachteile der gemäß dem Stand der Technik in Schmelzhaftklebern verwendbaren thermischen Vernetzer zu umgehen.

[0023] Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Schmelzhaftkleber, wie er im Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Fortführungen des Erfindungsgegenstandes, vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten sowie Verfahren zur Herstellung der mit dem Erfindungsgegenstand beschichteten Trägermaterialien.

[0024] Demgemäß beschreibt die Erfindung einen Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomere, der sich zusammensetzt aus:

- 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomere,
- 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 mmol bis 8 mol (mit Ausnahme von 1,1 mol) des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.

[0025] Anders ausgedrückt kann der Schmelzhaftkleber Schwefel oder Schwefelspendern enthalten, und zwar 20

Millimol bis 1,009 mol und/oder 1,1001 bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere.

[0026] Vorzugsweise weist das Elastomer beziehungsweise das Elastomergemisch eine mittlere Molmasse von 300.000 bis $1,5 \cdot 10^6$ g/mol auf, wobei der Wert mit einer GPC-Messung als Gewichtsmittel bestimmt wird.

- 5 Bei der GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie, eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitschromatographie) wird eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren durch ein Gel gegeben. Kleinere Moleküle des Gelösten können in alle Poren eindringen (diffundieren), ihnen steht das gesamte Volumen der mobilen Phase in der Trennsäule zur Verfügung. Aus diesem Grund werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Solche Moleküle, die größer sind als die größten Poren des gequollenen Gels, können die Gelkörner nicht durchdringen und wandern an diesen vorbei; sie verlassen die Säule zuerst. Die Moleküle erscheinen daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Da die Molekülgröße im allgemeinen der Molmasse proportional ist, bietet die Gelchromatographie die Möglichkeit zu Trennung und Reinigung von Substanzen verschiedener Molmassen und zur Molmassenbestimmung.

- 15 **[0027]** Weiter vorzugsweise zeigt der Schmelzhaftkleber in unvernetztem Zustand eine komplexe Viskosität von 10.000 bis 300.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, bevorzugt 30.000 bis 170.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, ganz besonders 40.000 bis 140.000 Pa*s bei 0,1 rad/s und 110 °C.

[0028] Die nicht-thermoplastischen Elastomere sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

- 20 • Naturkautschuke
• statistisch copolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR)
• Butadien-Kautschuke (BR)
• synthetische Polyisoprene (IR)

- 25 **[0029]** In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung umfaßt der Schmelzhaftkleber einen Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren, wobei letztere wieder ausgewählt werden können aus anschließenden Aufzählung, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

- 30 • Polypropylene
• Polyethylene
• metallocen katalysierte Polyolefine
• Polyester
• Polystyrole
35 • Blockcopolymeren-Synthesekautschuke

- [0030]** Weiterhin können die in der Klebebandproduktion oft genutzten Temperprozesse, wie sie beispielsweise zur Entspannung von Folienmaterialien nötig sind, für die Vernetzung der Schmelzhaftkleber genutzt werden. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird die Vernetzung nicht nur mittels Temperatur und Verweilzeit geregelt, sondern auch über die Zugabe von Katalysatoren, wie sie für die Gummiindustrie bekannt sind und unter anderem in „A Review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization“ [“Rubber Chemistry and Technology Vol 66 page 376- 410] beschrieben ist.

- 40 **[0031]** Um eine Beschleunigung der Vernetzung herbeizuführen, kann der besagte Schwefel oder Schwefelspender des Schmelzhaftklebers mit einem Katalysator versetzt werden, so zum Beispiel Benzothiazole, Benzothiazolsulfenamide, Dithiocarbamate oder Amine.

- 45 **[0032]** Prinzipiell geeignet sind eine Vielzahl weiterer Katalysatoren. Die folgende Tabelle stellt eine mögliche Auswahl an Katalysatoren dar, wobei diese Tabelle nicht als abschließend zu betrachten ist. Vielmehr stellt es den Fachmann vor keinerlei Schwierigkeiten auch andere als die hier explizit erwähnten Stoffe einzusetzen.

50

55

Tabelle

Übersicht über die einzusetzenden Katalysatoren Benzothiazole	
2-Mercaptobenzothiazol	MBT
2,2'-Dithiobisbenzothiazol	MBTS
Benzothiazolesulfenamide	
N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid	CBS
N-t-Butylbenzothiazol-2-sulfenamid	TBBS
2-Morpholinothiobenzothiazol	MBS
N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid	DCBS
Dithiocarbamate	
Zinkethylphenyldithiocarbamat	ZPEC
Amine	
Cyclohexylthiodibutylamin	CDBA
Dibenzothiazyldisulfid	MBTS

[0033] Dem Schmelzhaftkleber können Füllstoffe zugesetzt sein, die insbesondere ausgewählt werden können aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, besonders bevorzugt der Kreiden mit spezifischen Oberflächen von 3 bis 20 m²/g, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, besonders bevorzugt der Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 250 m²/g, bevorzugt 40 bis 200 m²/g, Voll- oder Hohlglaskugeln, besonders bevorzugt der Voll- oder Hohlglaskugeln mit dem mittleren Durchmesser von 3 bis 200 µm, bevorzugt 5 bis 135 µm, der Mikrobällons, der Ruße, besonders bevorzugt der Ruße mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 120 m²/g, und/oder der Glas- oder der Polymerfasern. Ebenso können die oberflächenmodifizierten Varianten der oben aufgeführten Füllstoffe Verwendung finden.

[0034] Bei den Mikrobällons handelt es sich um elastische, thermoplastische Hohlkugeln, die eine Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Polymere für die Hülle sind insbesondere Acrylnitril, PVDC, PVC oder Acrylate geeignet. Als niedrigsiedende Flüssigkeit kommen Kohlenwasserstoffe wie die niederen Alkane, beispielsweise Pentan, als verflüssigtes Gas Chemikalien wie Isobutan in Frage.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften zeigen sich, wenn es sich bei den Mikrobällons um solche handelt, die bei 25 °C einen Durchmesser aufweisen von 3 µm bis 40 µm, insbesondere 5 µm bis 20 µm.

Durch Wärmeeinwirkung dehnen sich die Kapseln irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn der Innen- und Außendruck sich ausgleichen. So erzielt man einen geschlossenzelligen Schaumträger, welcher sich durch gutes Auffließverhalten und hohe Rückstellkräfte auszeichnet.

[0035] Nach der thermischen Expansion aufgrund erhöhter Temperatur weisen die Mikrobällons vorteilhafterweise einen Durchmesser von 20 µm bis 200 µm, insbesondere 40 µm bis 100 µm, auf.

Die Expansion kann dabei vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix erfolgen, aber auch vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und dem Ausformen. Möglich ist, auch die Expansion nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und vor dem Ausformen vorzunehmen.

[0036] Die Füllstoffe sollten in Anteilen von 1 bis 300 Masseteilen bezogen auf 100 Anteile Elastomerer zugesetzt werden, und zwar einzeln oder in beliebiger Kombination der einzelnen Füllstoffe.

[0037] Weiterhin vorteilhaft ist die Zumischung von Weichmachern in den Schmelzhaftkleber, die wiederum insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, besonders bevorzugt der paraffinischen oder naphthenischen Öle mit kinematischen Viskositäten bei 20 °C zwischen 40 und 255 mm²/s, der oligomeren Nitrilkautschuke, besonders bevorzugt der flüssigen Nitrilkautschuke mit ACN-Gehalt von 20 bis 40 Gew.-%, besonders 20 bis 35 Gew.-%, der flüssigen Isoprenkautschuke, besonders bevorzugt der Isoprenkautschuke mit Molmassen zwischen 10000 und 70000 g/mol, der Oligobutadiene, besonders bevorzugt der Oligobutadiene oder funktionalisierten Oligobutadiene mit Molmassen von 1.500 bis 70.000 g/mol, der Weichharze, besonders bevorzugt der Weichharze mit Molmassen von 100 bis 2000 g/mol, besonders 250 bis 1700 g/mol, der Wollfette oder der Raps- und Rhizinusöle.

[0038] Verwendung finden kann der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber zur Herstellung eines selbstklebenden

Artikels, indem dieser auf ein bahnförmiges Material, zum Beispiel ein beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Material, zumindest einseitig aufgetragen wird, wobei der Schmelzhaftkleber mit einem bevorzugtem Masseauftrag von 5 bis 3000 g/m², besonders bevorzugt von 10 bis 200 g/m² beschichtet wird.

5 [0039] Bei dem bahnförmigen Material handelt es sich insbesondere um einen einseitig oder beidseitig beschichteten Papierträger oder einen einseitig oder beidseitig beschichteten Polymerfolienträger, wobei der Masseauftrag zwischen 5 bis 200 g/m² und besonders von 10 bis 100 g/m² liegen kann.

[0040] Weiterhin können als Träger Gewebe oder Vliese aller Art eingesetzt werden.

10 [0041] Verfestigte Vliese werden beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Malivlies“ der Firma Malimo hergestellt und sind unter anderem bei den Firmen Naue Fasertechnik und Tectex GmbH beziehbar. Ein Malivlies ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Querfaservlies durch die Bildung von Maschen aus Fasern des Vlieses verfestigt wird.

Als Träger kann weiterhin ein Vlies vom Typ Kunitvlies oder Multiknitvlies verwendet werden. Ein Kunitvlies ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Verarbeitung eines längsorientierten Faservlieses zu einem Flächengebilde hervorgeht, das auf einer Seite Maschen und auf der anderen Maschenstege oder Poffaser-Falten aufweist, aber weder 15 Fäden noch vorgefertigte Flächengebilde besitzt. Auch ein derartiges Vlies wird beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Kunitvlies“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, schon seit längerer Zeit hergestellt. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal dieses Vlieses besteht dann, daß es als Längsfaservlies in Längsrichtung hohe Zugkräfte aufnehmen kann. Ein Multiknitvlies ist gegenüber dem Kunitvlies dadurch gekennzeichnet, daß das Vlies durch das beidseitige Durchstechen mit Nadeln sowohl auf der Oberseite auch auf der Unterseite verfestigt ist.

20 Schließlich sind auch Nähvliese geeignet. Ein Nähvlies wird aus einem Vliesmaterial mit einer Vielzahl parallel zueinander verlaufender Nähte gebildet. Diese Nähte entstehen durch das Einnähen oder Nähwirken von textilen Fäden. Für diesen Typ Vlies sind Nähwirkmaschinen des Typs „Maliwatt“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, bekannt.

[0042] Als Ausgangsmaterialien für den textilen Träger sind insbesondere Polyester-, Polypropylen- oder Baumwollfasern vorgesehen. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien beschränkt, sondern es 25 können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Herstellung des Vlieses eingesetzt werden.

[0043] Genadelte, naßgelegte beziehungsweise luft- und/oder wasserstrahlverfestigte Vliese können beispielsweise bei der Firma Freudenberg bezogen werden.

[0044] Als besonders geeignet zeigen sich dabei Dicken des Schmelzhaftklebers auf dem bahnförmigen Material zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.

30 [0045] Darüber hinaus kann der Schmelzhaftkleber auf einem beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier in einer Dicke aufgetragen sein von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.

Beispiele

35 [0046] Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung von Schwefel oder Schwefelspendern zur chemischen Vernetzung von Naturkautschuk-Schmelzhaftklebern illustrieren, ohne die Erfindung einzuschränken.

[0047] Die eingesetzten Prüfmethode sind im folgenden kurz charakterisiert:

40 [0048] Die klebtechnischen Prüfungen der Klebebandmuster wurden jeweils nach 24 h Lagerzeit bei Raumtemperatur und vergleichend je nach Beispiel nach 7-tägiger Temperung bei 70 °C durchgeführt, wobei die getemperten Muster zusätzlich vor den Messungen zwecks Vergleichbarkeit der Meßergebnisse 24h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert wurden.

Prüfmethode 1: Klebkraft

45 [0049] Die Klebkraft (Schälfestigkeit) der Klebebandmuster wurde nach AFERA 4001 bestimmt. Sinkende Klebkraftwerte sind im allgemeinen ein Zeichen für zunehmenden Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers.

Prüfmethode 2: Scherfestigkeit

50 [0050] Die Scherfestigkeit der untersuchten Klebebandmuster wurde nach PSTC 7 (Holding Power) bestimmt. Alle angegebenen Werte wurden bei Raumtemperatur mit einer Verklebungsfläche von 20x13 mm² bestimmt. Als Versuchsergebnis wurde neben der Haltezeit in Minuten die Bruchart gewertet, wobei ein kohäsives (c) Versagen auf eine zu geringe Vernetzung, ein adhäsives (a) auf eine zu hohe Vernetzung deutet.

55 Prüfmethode 3: Quelltest

[0051] In einer vereinfachten Prozedur kann der Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers auf der Polymerbasis nicht-thermoplastischer Elastomerer auch vergleichend aus Quellungsmessungen bestimmt werden.

[0052] Hierzu wird ein Klebebandstreifen für 10 Minuten in Siedegrenzbenzin 60/95 gelegt und anschließend visuell und mechanisch mit einem Spatel auf Vorhandensein und auf Konsistenz des auf dem Band verbleibenden gequollenen Schmelzhaftkleber-Geles untersucht.

[0053] Das Ergebnis wird als „Quelltest“ angegeben und umfaßt eine Skala von 0 bis 6.

5 [0054] Es bedeuten:

10	Quelltestnote	Gelkonsistenz bei Quelltest
	0	Masseschicht auflösend und schlammig d.h. Vernetzung nicht erkennbar
	1	Starkes Quellen, Masse stark schleimig und selbstablaufend d.h. sehr geringe Vernetzung
	2	Starkes Quellen, Masse schleimig und leicht abschiebbar
15	3	Gutes Quellen, Masse weniger schleimig und abschiebbar
	4	Schwaches Quellen, Masse kaum schleimig, noch abschiebbar
	5	Kaum Quellen, Masse fast schichtbeständig und kaum abschiebbar
20	6	Kein Quellen, Masse schichtbeständig und nur abkratzen

[0055] Die optimale Vernetzung hängt von der Anwendung des konkreten Klebebandes ab, ausgedrückt wird der Vernetzungsgrad durch die Quelltest-Note.

25 Herstellung der Beispiele

[0056] Alle beschriebenen Rezepturen sind wie folgt hergestellt worden.

[0057] In einem ersten Verfahrensschritt wurde ein Vortatch hergestellt. Der Vortatch wurde nach der als VB-A bezeichneten Rezeptur in einem Banbury-Knetter des Typs GK 1,4 N der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, hergestellt.

[0058] Knetkammer und Rotoren waren auf 25 °C temperiert, die Schaufeldrehzahl betrug 50 min⁻¹. Das Gesamtgewicht des Vortatches betrug 1,1 kg. Alle Bestandteile wurden trocken vorvermischt und gemeinsam mit dem Weißöl dosiert.

[0059] Der Naturkautschuk wurde vor seiner Verwendung granuliert, und zwar in einem Granulator der Fa. Pallmann unter Verwendung von geringen Mengen Talkums als Trennmittel.

[0060] Eine Mischzeit von sechs Minuten war ausreichend für die Homogenisierung der Bestandteile des Vortatches.

[0061] In einem Verfahrensschritt 2 wurde der Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber fertiggemischt. In einer Knetmaschine der Bauart LUK1.0 K3 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, wurden hierzu dem Vortatch alle weiteren Zuschlagsstoffe zugesetzt, so daß ein Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber entsprechend der Bruttorezeptur resultierte. Der Vortatch wurde ½ Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz und Rhenogran S 80 sowie Rhenogran ZEPC 80 zugesetzt. Das Rhenocure HX wurde nach 10 Minuten zugemischt, nach 12-13 min war die Klebmasse fertig.

[0062] Wahlweise konnte der Mischvorgang zwecks Vermeidung von oxydativem Abbau unter Inertgasatmosphäre (N₂, Argon, CO₂) erfolgen.

[0063] Die batchweise hergestellten Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wurden sofort nach ihrer Herstellung unter Verwendung eines biegesteifen 2-Walzenauftragswerks beschichtet. Die Beschichtung des Klebefilms auf die mit üblicher Technologie geprimerte Seite einer 35 µm starken BOPP-Folie (35 µm BOPP Film der Fa. Pao Yan, Taipeh) erfolgte direkt, und zwar in einer Schichtstärke von 50 bis 80 µm.

Zwischen der ersten und der zweiten bahnführenden Beschichtungswalze wurde gemäß der Auftragsdicke ein Beschichtungsspalt eingestellt. Die erste Walze war auf 140 °C temperiert, die bahnführende Walze auf 60 bis 80 °C. Der dem Walzenspalt zugeführte Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wies, je nach Beispiel, eine Temperatur von etwa 80 °C auf.

Die Beschichtung erfolgte mit einer Bahngeschwindigkeit von 1 m/min.

55 Eingesetzte Rohstoffe

[0064] Alle Rezepturen sind in Gew.-% angegeben.

[0065] Es wurden eingesetzt:

EP 1 081 204 A1

Naturkautschuk	TSR 5L (zu beziehen bei Fa. Weber Schaer, Hamburg) SBR Typ 1500 (Ameripol Synpol Coop., Arkon)
Klebstoff	HERCOTAC 205 (Fa. Hercules BV, Rijswijk, NL)
Füllstoff	Mahlkreide Mikrosöl 40 (Vereinigte Kreidewerke Dammann KG, Söhlde)
5 Weichmacher AG,	paraffinisches Weißöl Shell Ondina 0 33 (Deutsche Shell Hamburg)
Alterungsschutzmittel	Lowinox ® 22M46, ein 2,2-Methylen-bis-[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol]] von der Firma GREAT LAKES
Vernetzungssystem	Rhenogran S- 80, Rhenogran ZEPC- 80 und 10 Rhenocure HX jeweils Rhein Chemie Rheinau GmbH Mannheim.

Rezepturen

15 [0066]

20

25

30

Vorbatch-Rezeptur A	
	Gew.-%
Naturkautschuk, granuliert	71,1
Hercotac 205	6,3
Kreide	12,6
Weißöl	3,1
Stearinsäure L	0,6
ZnO aktiv	4,7
Alterungsschutzmittel	1,6
Summe	100

- 35 [0067] Zur Beurteilung der Vernetzung wurde eine Vergleichsrezeptur (Beispiel 1) ohne Vernetzungssystem verarbeitet.
- [0068] Alle angegebenen sind Gesamt-rezepturen resultierend aus Verfahrensschritt 1 und Schritt 2.

40

45

50

55

Beispiel 1

[0069]

5

Vernetzung

10

15

20

25

30

frisch

35

3 Tage 70°

40

45

2 min. 130 °C

NR	43,2
Kreide	7,7
ASM	1,0
Weißöl	1,9
Hercotac 205	42,1
Stearins. L	0,4
ZN O aktiv	2,9
Rhenogram 80	0,0
Renogram	00,0
ZEPC	
Rhenocure HX	0,0
SBR 1500	0,0
Summe	100,0
KK/S	3,8
Schertest 10N	160
Bruchart	C
Quelltest	0
KK/S	3,7
Schertest 10N	143
Bruchart	C
Quelltest	0
Quelltest	0

50

Beispiele 2 bis 4

[0070] Die Beispiele S1 - S3 dienen zur Variation des zweiten Beschleunigers.

55

Vernetzung

	S 1	S 2	S 3
NR	42,0	42,5	42,4
Kreide	7,6	7,6	7,5
ASM	1,0	0,9	0,9
Weißöl	1,9	1,9	1,9
Hercotac 205	41,1	41,6	41,5
Stearins. L	0,4	0,4	0,4
ZN O aktiv	2,8	2,8	2,8
Rhenogram S 80	0,6	0,6	0,6
Renogram ZEPC	1,4	1,4	1,4
Rhenocure HX	0,2	0,3	0,6
SBR 1500	0,0	0,0	0,0
Summe	100,0	100,0	100,0
frisch			
KK/S	3,6	3,4	3,2
Schertest 10N	> 5000	4990	> 5.000
Bruchart		A	
Quelltest	2,5	3	3,5
3 Tage 70 °C			
KK/S	1,8	1,6	2,2
Schertest 10N	--	--	--
Bruchart	--	--	--
Quelltest	6	6	6
2 min. 130 °C			
Quelltest	5,5	6	6

45 Beispiele 5 bis 7

[0071] Die Beispiele S5 - S7 dienen zur Variation des Schwefelgehalts.

Vernetzung		S 5	S 6	S 4	S 7	
5		NR	42,9	42,0	41,1	39,4
		Kreide	7,6	7,5	7,6	7,0
		ASM	0,9	0,9	0,9	0,9
10		Weißöl	1,9	1,9	1,9	1,8
		Hercotac 205	41,7	41,0	40,1	38,5
		Stearins. L	0,4	0,4	0,4	0,4
15		ZN O aktiv	2,8	2,8	2,9	2,6
		Rhenogram S 80	0,9	2,8	0,1	8,8
		Renogram ZEPC	0,7	0,7	0,8	0,7
20		Rhenocure HX	0,0	0,0	0,2	0,0
		SBR 1500	0,0	0,0	0,0	0,0
		Summe	100,0	100,0	100,0	100,0
25	frisch	KK/S	3,9	3,2	4,0	2,9
		Schertest 10N	150	302	52	689
		Bruchart	A	A	C	A
30		Quelltest	0	1,0	0	4,0
	3 Tage 70° C	KK/S	1,7	3,2	3,5	2,5
		Schertest 10N	> 4000	34	3100	> 4000
35		Bruchart		A	A	
		Quelltest	6	6	4	6
	2 min. 130 °C	Quelltest	2,0	3,0	0	6,0

Beispiele 8

45 [0072] Das Beispiel S8 zeigt ein Polymerblend.

50

55

Vernetzung

5

10

15

20

25

30

35

40

*frisch***3 Tage 70° C****2 min. 130 C**

	S 8
NR	33,3
Kreide	7,6
ASM	1,0
Weißöl	1,9
Hercotac 205	41,9
Stearins. L	0,4
ZN O aktiv	2,9
Rhenogram S 80	0,6
Renogram ZEPC	0,8
Rhenocure HX	0,2
SBR 1500	9,5
Summe	100,0
KK/S	4,3
Schertest 10N	> 4000
Bruchart	
Quelltest	1
KK/S	3,0
Schertest 10N	> 4000
Bruchart	
Quelltest	5,5
Quelltest	0,0

[0073] Der SBR wurde im Verfahrensschritt 1 mit eingearbeitet.

45

Patentansprüche

1. Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus
100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer,
1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht-thermoplastischen Elastomere enthält.
2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-thermoplastischen Elastomere ausgewählt sind aus der Gruppe der Naturkautschuke, der statistisch copolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), der Butadien-Kautschuke (BR) und der synthetischen Polyisoprene (IR):

3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er basiert auf einem Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren ausgewählt aus der Gruppe, der Polypropylene, der Polyethylene, der Metallocen katalysierten Polyolefinen, der Polyester, der Polystyrolen, und der Blockcopolymeren Synthesekautschuke.
- 5 4. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwefel mittels eines Katalysator beschleunigt wird.
- 10 5. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Füllstoffe zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, Voll- oder Hohlglaskugeln, der Mikrobällons, der Ruße und/oder der Glas- oder der Polymerfasern.
- 15 6. Schmelzhaftkleber nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Weichmacher zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, der oligomeren Nitrilkautschuke, der flüssigen Isoprenkautschuke, der Oligobutadiene, der Weichharze, der Wollfette und/oder der Raps- und Rizinusöle.
- 20 7. Selbstklebender Artikel, erhalten nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein bahnförmiges Material zumindest einseitig die Schmelzhaftkleber aufgetragen wird.
8. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schmelzhaftkleber auf dem bahnförmigen Material beträgt zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.
- 25 9. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier der Schmelzhaftkleber in einer Dicke aufgetragen ist von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes erfolgt, das zwei bis fünf Walzen aufweist.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 6574

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (m.C.L.7)
X	US 5 760 135 A (KORPMAN DENNIS ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 39; Ansprüche *	1-10	C09J121/00 C09J7/02 C08F8/34 C08J3/24
X	US 5 798 175 A (CHRZANOWSKI DEBORAH ANNE ET AL) 25. August 1998 (1998-08-25) * Anspruch 8 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (m.C.L.7)
			C09J C08F C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 16. Oktober 2000	Prüfer Iraegui Retolaza, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1603 (02.02.97) (PCT/00)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6574

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 16-10-2000.

16-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5760135 A	02-06-1998	US 5274036 A	28-12-1993
		AU 2660695 A	04-01-1996
		WO 9533794 A	14-12-1995
		US 5587237 A	24-12-1996
		AT 184622 T	15-10-1999
		AU 678793 B	12-06-1997
		AU 5607694 A	08-06-1994
		BR 9307453 A	01-06-1999
		DE 69326477 D	21-10-1999
		DE 69326477 T	03-02-2000
		EP 0670864 A	13-09-1995
		JP 8506127 T	02-07-1996
		KR 187961 B	01-06-1999
		NZ 258417 A	29-01-1997
		WO 9411437 A	26-05-1994
US 5798175 A	25-08-1998	AU 6016598 A	25-08-1998
		WO 9833858 A	06-08-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP1081204 A1

Use of sulfur for curing high-viscosity pressure-sensitive self- adhesive materials based on non-thermoplastic elastomers

Beiersdorf AG

Inventor(s):Burmeister, Axel ;Stähr, Jochen ;Hansen, Sven ;Leydecker, Heiko ;Kreft, Christian

Application No. EP00116574 EP, **Filed** 20000801, **A1 Published** 20010307

Abstract: Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht- thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomerer, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze sowie Schwefel oder Schwefelspendern, wobei der Schmelzhaftkleber 20 Millimol bis 8 mol des freien Schwefels pro Kilogramm des oder der verwendeten nicht- thermoplastischen Elastomere enthält.

Int'l Class: C09J12100; C09J00702 C08F00834 C08J00324

Priority: DE 19939071 19990818

Designated States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Patents Cited:

US5760135 (X) [0]

US5798175 (X) [0]

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.